

- [6] *M. Leboeuf, A. Cavé & R. R. Paris*, *Plantes méd. phytothér.* **5**, 126 (1971).
 [7] *H. Bosshardt, H. J. Veith & M. Hesse*, *Org. Mass. Spec.* **6**, 1972, 325.
 [8] *R. H. F. Manske* in 'The Alkaloids', vol. 10, p. 576 (R. H. F. Manske ed.), Academic Press, New York und London, 1968.
 [9] *C. Poupat, H. P. Husson, B. Rodriguez, A. Husson, P. Potier & M. M. Janot*, *Tetrahedron* **28**, 3087 (1972).
 [10] *R. W. Doskotch, A. B. Ray & J. L. Beal*, *J. chem. Soc. (D)*1971, 300.
 [11] *T. A. Smith*, *Phytochemistry* **9**, 1479 (1970).

40. Über thermische, eine Amino-Claisen-Umlagerung einschliessende Reaktionen von N-Propargyl-naphthylaminen

von **H. Scheurer**¹⁾, **J. Zsindely** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

Herrn Prof. Dr. *M. Viscontini*, Universität Zürich, zum 60. Geburtstag gewidmet.

(20. XI. 72)

Summary. N-Propargyl-1-naphthylamine (**1**), the corresponding N-butylcompound **5** and N-propargyl-2-naphthylamine (**2**) – unlike N-propargyl-anilines – on heating to 250° are converted to a mixture of py-tetrahydro-benzoquinolines and benzoquinolines (scheme 1). The mechanism of these reactions which are induced by a [3s, 3s] rearrangement of the propargyl group and include a [1,5s] H-shift is depicted in scheme 4. N-Methylation of **1** and **2** reduces for steric reasons the rate of the [1,5s] H-shifts; therefore ring closure of the allenynaphthylamine intermediates to indols **13** and **14** is favoured (schemes 2 and 5).

1. Einleitung. – Im Gegensatz zu Allyl-phenyläther gehen N-Allyl-aniline beim Erhitzen bis 300° und darüber keine aromatische *Claisen*-Umlagerung ein; die Amine werden zu Anilinen, Propen, anderen gasförmigen Produkten und harzartigen Verbindungen zersetzt [1]. Realisierbar sind hingegen z.B. durch Zinkchlorid promovierte, sogenannte ladungsinduzierte [2] Umlagerungen von N-Allyl-anilinen in C-Allyl-aniline [3]. Rein thermisch lassen sich solche Umwandlungen in Naphthylaminsystemen ausführen: So werden N-Allyl-1- und 2-naphthylamin alleine beim Erhitzen auf 240–260° in 2-Allyl-1-naphthylamin bzw. 1-Allyl-2-naphthylamine überführt [4].

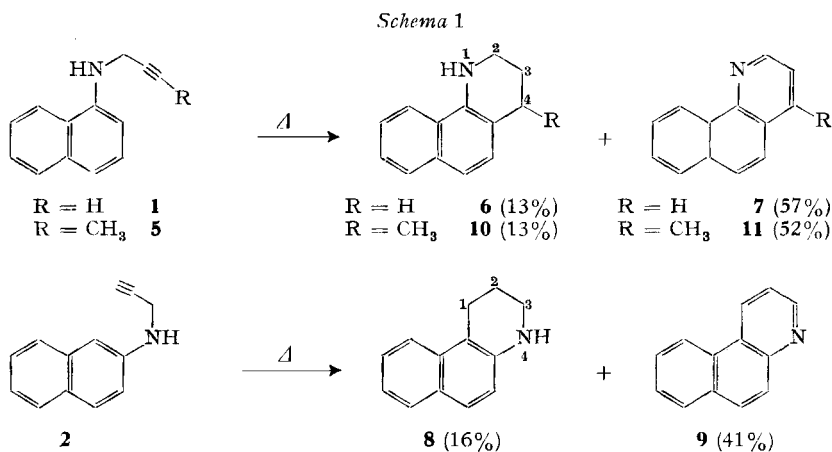
Ähnlich wie Allyl-phenyläther gehen auch Phenyl-propargyläther glatt eine thermische *Claisen*-Umlagerung ein [5]. N-Propargylanilin hingegen wird beim Erhitzen auf 140–160° nicht umgelagert, sondern langsam zu Anilin gespalten [6]²⁾. Man konnte aber hoffen, dass N-Propargyl-naphthylamine beim Erhitzen eine sigmatropische Umlagerung eingehen würden, da die C,C-Dreifachbindung bei diesen Umlagerungen einer C,C-Doppelbindung äquivalent ist. Aus diesem Grunde wurde das thermische Verhalten solcher Systeme untersucht.

¹⁾ Aus der Diplomarbeit, Universität Zürich 1969.

²⁾ Die thermische Spaltung wird durch Zusatz von Piperidin erleichtert [6], vermutlich als Folge einer basenkatalysierten Isomerisierung zum instabilen N-Allyl-anilin.

2. Herstellung und Umlagerung von N-Propargyl-naphthylaminen. – Die N-Propargyl-naphthylamine **1**³⁾ und **2** wurden aus dem entsprechenden Naphthylamin durch Umsatz mit Propargylbromid in Natronlauge/DMF erhalten und säulenchromatographisch gereinigt. Mit Dimethylsulfat gewann man daraus die N-methylierten Naphthylamine **3** bzw. **4**. Das bereits bekannte N-But-2'-inyl-1-naphthylamin (**5**) wurde nach Angaben der Literatur durch Reaktion von 1-Naphthylamin mit 1,3-Dichlorbut-2-en gefolgt von HCl-Abspaltung mit äthanolischer Kalilauge erhalten [8]. Die Ausbeuten an reinen Produkten lagen zwischen 20 und 30%.

Die Umlagerungen hat man durch Erhitzen von 8–10proz. Lösungen der Naphthylamine in Mesitylen in unter Hochvakuum abgeschmolzenen, entgasten Bombenröhrchen bei 240–260° ausgeführt. **1** gab nach 6,5stdg. Erhitzen in 13- und 57proz. Ausbeute 1,2,3,4-Tetrahydro-benzo[*h*]chinolin (**6**) [9] bzw. Benzo[*h*]chinolin (**7**) (Schema 1). Die Verbindungen wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten und durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert.



Die NMR.-Spektren⁴⁾ von **6** und anderen Tetrahydrochinolin-Verbindungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Durch Umlagerung von **1** in Nitrobenzol erhielt man in 46proz. Ausbeute erwartungsgemäss nur die Verbindung **7**.

Das 2-Naphthylaminderivat **2** lieferte beim Erhitzen 1,2,3,4-Tetrahydro-benzo[*f*]chinolin (**8**) [10] (16%) und in 41proz. Ausbeute Benzo[*f*]chinolin (**9**) (Schema 1).

Analog zu **1** verhielt sich die Butinylverbindung **5**, aus deren thermischer Reaktion 13% 4-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[*h*]chinolin (**10**) [11] und 52% 4-Methylbenzo[*h*]chinolin (**11**) [8] resultierten (Schema 1).

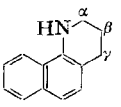
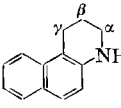
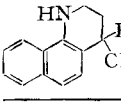
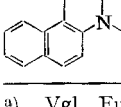
³⁾ Umsatz von 1-Naphthylamin mit Propargylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton ergab neben wenig **1** zur Hauptsache 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-benzo[*h*]chinolin. Die Verbindung wurde schon früher aus 1-Naphthylamin und Aceton in Gegenwart von Jod gewonnen [7]. Man erhält das erwähnte Dihydro-chinolin auch durch Erhitzen von 1-Naphthylamin und Aceton (oder Mesityloxid) in Gegenwart katalytischer Mengen HBr (vgl. exp. Teil).

⁴⁾ NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz in CCl_4 , sofern nicht anders vermerkt. Die chemischen Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) sind relativ zu Tetramethylsilan = 0 in ppm angegeben.

Bei allen Umlagerungen wurde in geringem Umfang Spaltung zu 1- bzw. 2-Naphthylamin beobachtet (vgl. analytische Umlagerungen im exp. Teil).

Bei der Erhitzung von N-Methyl-N-propargyl-2-naphthylamin (**4**) (240°/4 Std.) entstanden neben 7,5% N-Methyl-2-naphthylamin *ca.* 7,5% N-Methyl-1,2,3,4-tetra-

Tabelle 1. NMR.-Spektren von Tetrahydro-benzochinolin^{a)}

Verbindung	Aromat. H	N–H	α -CH ₂ ^{b)}	β -CH ₂ ^{b)}	γ -CH ₂ ^{b)}	andere
 6	7,90–6,80 <i>m</i>	4,11 br. <i>s</i>	3,38 <i>t</i> <i>J</i> = 6 Hz	2,00 <i>qi</i>	2,85 <i>t</i> <i>J</i> = 6,5 Hz	
 8	7,70–6,40 <i>m</i>	3,49 br. <i>s</i>	3,17 <i>t</i> <i>J</i> = 5,5 Hz	1,97 <i>qi</i>	2,90 <i>t</i> <i>J</i> = 6,5 Hz	
 10	7,95–6,90 <i>m</i>	4,02 br. <i>s</i>	3,26 <i>m</i>	2,10–1,35 <i>m</i>	–	γ -H: 2,90 <i>q</i> mit Feinstr. γ -CH ₃ : 1,24 <i>d</i> , <i>J</i> = 7 Hz
 12	^{c)} 7,80–6,70 <i>m</i>	–	3,20–2,80 <i>m</i>	1,98 <i>qi</i> -artiges <i>m</i> <i>J</i> = 6 Hz	3,20–2,80 <i>m</i>	N–CH ₃ : 2,84 <i>s</i>

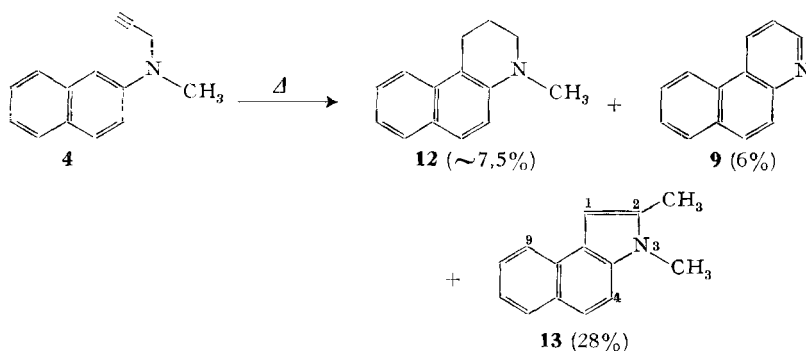
a) Vgl. Fussnote 4; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett, *m* = Multiplett, br. = breit.

b) Der besseren Vergleichbarkeit wegen werden für die Methylengruppen der Tetrahydro-pyridinringe die Bezeichnungen α , β und γ , jeweils mit der dem Stickstoffatom benachbarten beginnend, eingesetzt.

c) Werte dem Spektrum eines *ca.* 3:2-Gemisches aus **12** und N-Methyl-2-naphthylamin entnommen.

hydro-benzo[*f*]chinolin (**12**), *ca.* 6% Benzo[*f*]chinolin (**9**) und als Hauptprodukt (28%) 2,3-Dimethyl-3*H*-benz[*e*]indol (**13**) (Schema 2). Die N-Methylverbindung **12** wurde durch Vergleich mit einem authentischen Präparat [12] identifiziert. Die kristallisierte, bisher unbekannte Verbindung **13** (M^+ , $m/e = 195$) zeigt ein charakteri-

Schema 2



stisches UV.-Spektrum, das sehr ähnlich zu demjenigen von 8,9,10,11-Tetrahydro-7*H*-benzo[*c*]carbazol ist. Das NMR.-Spektrum (100 MHz, CDCl₃) zeigt ein Dublett mit Feinstruktur bei 8,12 ppm (H an C(9) ?), ein weiteres Dublett mit Feinstruktur bei 7,83 ppm (1 H), im Bereich von 7,55 bis 7,20 ppm ein Multiplett (4 arom. H), bei 6,69 ppm ein Quintett ($J \approx 0,8$ Hz; H an C(1), das mit der Methylgruppe an C(2) und wahrscheinlich mit dem H an C(4) koppelt⁵⁾), bei 3,50 ppm das N-Methyl-Singulett und bei 2,36 ppm ein Dublett ($J \approx 0,8$ Hz; CH₃ an C(2)). Die Stellung der Methylgruppe ergibt sich aus der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung für die α - und β -Protonen in Indolen [14]: So wird die Resonanz von H- α in Indol und β -Methylindol beim Übergang von CCl₄ oder CDCl₃ zu d₆-DMSO als Lösungsmittel um 0,5–0,7 ppm nach tieferem Feld verschoben; beim H- β (in Indol und α -Methylindol) beträgt diese Verschiebung nach tieferem Feld nur 0,06–0,13 ppm.

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen in den NMR.-Spektren von **13** in verschiedenen Lösungsmitteln^{a)}

Lösungsmittel	Vinyl-H	$\Delta\delta^b)$	N-CH ₃	$\Delta\delta^b)$	C-CH ₃	$\Delta\delta^b)$
CDCl ₃	6,78	–	3,63	–	2,42	–
d ₆ -DMSO	6,83	+ 0,05	3,74	+ 0,11	2,46	+ 0,04
d ₆ -Benzol	6,77	– 0,01	2,81	– 0,82	1,96	– 0,46

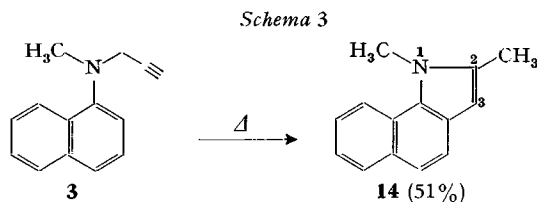
a) 60 MHz-Spektren, Angaben in ppm, $c = 42$ mg/0,3 ml.

b) In Bezug auf CDCl₃.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen der relevanten Signale von **13** angegeben. Da das Signal des vinylischen Protons beim Übergang von CDCl₃ zu d₆-DMSO nur um 0,05 ppm verschoben wird, muss dieses Wasserstoff β -ständig zum Indolstickstoff angeordnet sein. Beim Übergang zu d₆-Benzol wird die Resonanz des H an C(1) praktisch nicht verändert, hingegen werden diejenigen von N-CH₃ und C-CH₃ um 0,8 bzw. 0,5 ppm nach höherem Feld verschoben.

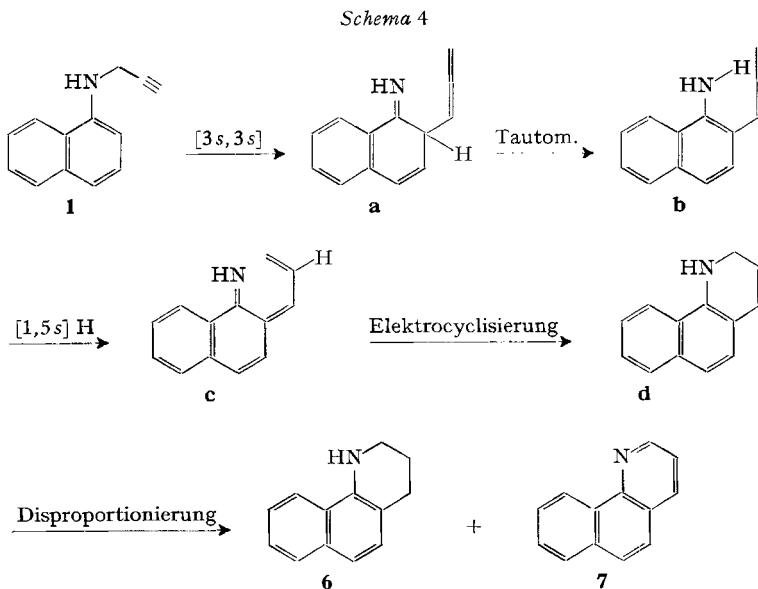
Zum endgültigen Strukturbeweis wurde **13** aus N-(2'-Chlorallyl)-N-methyl-2-naphthylamin durch Cyclisierung mit Polyphosphorsäure ([15], vgl. auch [16]) synthetisiert.

N-Methyl-N-propargyl-1-naphthylamin (**3**) lieferte beim Erhitzen (260°/7 Std.) neben N-Methyl-1-naphthylamin in 51proz. Ausbeute 1,2-Dimethyl-1*H*-benz[*g*]indol (**14**) (Schema 3). Da die NMR.-Signale (CCl₄) der vinylischen Protonen von α - und β -Methylindolen bei 6,0–6,1 bzw. um 6,5 ppm absorbieren [13][17] und in **14** das vinylische H bei 6,16 ppm erscheint, folgt, dass es sich beim Umlagerungsprodukt um ein α -Methylindol-derivat handelt.



⁵⁾ Solche «long-range»-Kopplungen in Benzo-Fünfring-heterocyclen (Benzofuran, Indol, Benzothiophen) sind bekannt; in einfachen Indolen beträgt $J_{3,7}$ (welche in **13** $J_{1,4}$ analog ist) 0,6–1,0 Hz [13], $J_{2,6}$ hingegen nur 0,5 Hz [13 b].

3. Diskussion. – Die thermische Umwandlung des N-Propargyl-1-naphthylamins (**1**) lässt sich gemäss Schema 4 formulieren:



Endprodukt der drei Umlagerungsschritte und der Elektrocyclisierung ist 1,2-Dihydro-benzo[*h*]chinolin (**d**), dessen Bildung in Analogie zur thermischen Umlagerung von Phenyl-propargyläther in Δ^3 -Chromen (das **d** entspricht) formuliert wird. Der Verlauf dieser Umlagerung wurde im einzelnen bewiesen [5][18]. C-Allenyl-aniline, wie sie in Form des Zwischenproduktes **b** auftreten, sind noch nicht isoliert worden.

Die Umwandlung von **d** zu **10** und **11**, die im Verhältnis 1:2,5 gebildet werden, muss auf thermische Disproportionierung und Dehydrierung (durch Wasserstoffabspaltung beim Erhitzen bzw. durch Luftsauerstoff nach Öffnen der evakuierten Reaktionsbombschen) zurückzuführen sein.

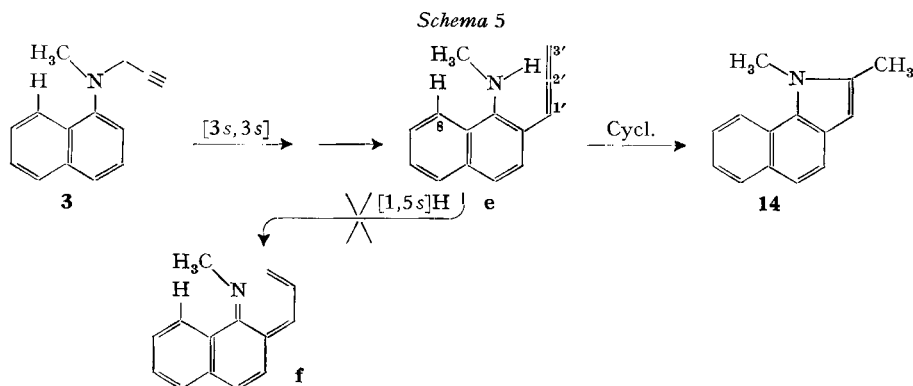
Die thermische und säurekatalysierte Disproportionierung von Dihydrochinolinen ist seit langem bekannt [19]. Ein gutes Beispiel ist die thermische (340°) Umwandlung von 1,2-Dihydro-1-phenyl-isochinolin in 1-Phenyl-isochinolin und 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin im Verhältnis 1:1 [20].

Der Schritt **1**→**a** stellt eine aromatische [21] [3s, 3s]-Amino-Claisen-Umlagerung dar. Die intramolekulare skelettale Inversion des Propargylrestes manifestiert sich durch die thermische Umwandlung von **5** in **10** und **11** mit der 4-Stellung der Methylgruppe (Schema 1).

Analog zu der thermischen Reorganisation von **1** lässt sich diejenige von **2** in **8** und **9** (Schema 1) formulieren.

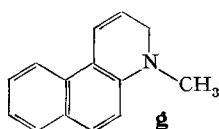
Ganz anders verhält sich das N-methylierte N-Propargyl-1-naphthylamin **3**, das beim Erhitzen neben N-Methyl-1-naphthylamin das Indolderivat **14** gibt. Wir nehmen an, dass gemäss Schema 5 auch **3** eine [3s, 3s]-Umlagerung eingeht und das Produkt dieser Reaktion sich anschliessend zum N-Methyl-2-allenyl-1-naphthylamin (**e**) tauto-

merisiert. Die Ausbildung des aktivierten Komplexes für die [1,5s]-H-Verschiebung, die **f** geben würde, ist durch die sterische Wechselwirkung des perständigen Wasserstoffes (an C(8)) und der zu ihm notwendigerweise *cis*-ständigen N-Methylgruppe so erschwert, dass der nucleophile Angriff des Stickstoffes an das sterisch nicht gehinderte C(2') der Allenylseitenkette rascher vor sich geht. Diese schliesslich zum Indol **14** führende Reaktion ist parallel der basenkatalysierten Cyclisierung von *o*-Allenylphenol zu 2-Methyl-benzofuran [5][22]. Die N-Methylgruppe erleichtert infolge Erhöhung der Nucleophilie des Stickstoffatoms die (möglicherweise konzertierte) Isomerisierung von **e** zu **14**. Die Bildung des Indolderivates **14** erfordert, ebenso wie die-



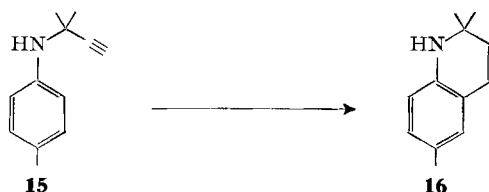
jenige des Indols **13**, eine vorgängige [3s, 3s]-Umlagerung der N-Propargyl-Ausgangs-
verbindung; der im Schema 4 wiedergegebene Mechanismus erfährt damit eine
zusätzliche Stütze.

Im Falle des N-Methyl-N-propargyl-2-naphthylamins (**4**) ist der sterische Einfluss
der N-Methylgruppe auf die Ausbildung des aktivierten Komplexes der [1,5s]-H-
verschiebung zweifellos geringer. Es ist daher verständlich, dass beim Erhitzen dieses
Amins neben dem Indolderivat **13** (Hauptprodukt) via das Dihydrochinolin **g** auch die



Chinolinabkömmlinge **12** und **9** auftreten. **9** kann sich nur durch Aromatisierung von **12**
unter Verlust der N-Methylgruppe bilden.

Nach *Easton & Cassady* [23] wird N-3'-(3'-Methyl-but-1'-inyl)-*p*-toluidin (**15**) beim
mehrtägigen Kochen in wässrigem Äther in Gegenwart von Kupferpulver und/oder
Kupfer(I)chlorid in das Dihydrochinolin **16** umgewandelt.



In ähnlicher Weise wird Chinolin aus N-Propargyl-anilin erhalten. Obwohl keine Studien über den Mechanismus dieser Cyclisierungen vorliegen, erscheint es uns nicht unmöglich, dass sie durch die ladungsinduzierte [2] Variante der im Schema 4 aufgeführten [3s, 3s]-Umlagerungsreaktion eingeleitet werden.

Wir danken Herrn Prof. W. v. Philipsborn und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, Herrn Prof. M. Hesse und seiner Arbeitsgruppe für Massenspektren, Herrn Prof. K. Grob für wertvolle Ratschläge bei der Lösung von gas-chromatographischen Problemen und Herrn H. Frohofer und seiner mikroanalytischen Abteilung für Elementaranalysen und IR.-Spektren.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. mit dem Schmelzpunktapparat Mettler FP-2. UV.-Spektren in 95proz. Äthanol; Angaben der Extremwerte in nm (log ϵ). IR.-Spektren in CCl_4 , sofern nicht anders vermerkt; Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektren in CCl_4 , sofern nicht anders angegeben, bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, m = Multipllett und br. = breit. Massenspektren (MS.) an einem CEC-Gerät Typ 21-110 B bei 70 eV; Angaben in m/e (rel. %).

Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 30–50°/12 Torr. Die Destillationen erfolgen im Kugelrohr (Luftbad). Dünnschichtchromatogramme (DC.) an mit Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) beschichteten Glasplatten; präparative Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck) 0,05–0,2 mm. Sprühreagenzien: 1proz. sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung, 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung und Kaliumjodoplatinatlösung [24].

Gas-Chromatogramme (GC.) an einem C. Erba-Gerät Fractovap C (FID) mit einer Glaskapillarkolonne nach Grob [25], beladen mit Emulphor O/KOH (23 m × 0,6 mm); Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung mit einem Disc-Integrator; die angegebenen Werte stellen die Mittel aus mindestens 3 Chromatogrammen dar.

1. Herstellung der N-Propargyl-naphthylamine 1–5. – 1.1. *N-Propargyl-1-naphthylamin* (**1**). 1.1.1. In eine Lösung von 57,2 g (0,40 mol) 1-Naphthylamin in 56 ml 20 proz. Natronlauge und 400 ml Dimethylformamid (DMF) wurden unter Rühren bei 80° innerhalb von 1,5 Std. 48,6 g (0,408 mol) Propargylbromid getropft. Nach 6 Std. Reaktionsdauer verdünnte man mit viel Wasser und extrahierte mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge wurden gründlich mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand (35 g) wurde an der 20fachen Menge Kieselgel mit Benzol/Methylenchlorid 97,5:2,5 chromatographiert. Nach Eindampfen und 5maliger Umkristallisation der zusammengehörenden Fraktionen aus Hexan erhielt man 14,1 g (19,5%) **1** als farblose Kristalle vom Smp. 54,2–54,7°⁹. IR.: 3460 (N–H), 3344 (C≡C–H). NMR.: 7,90–6,40 (m; 7 arom. H), 4,21 (br. s; N–H), 3,92 (d, $J_{1',3'}$ = 2,4 Hz; 2H an C(1')), 2,11 (t, $J_{1',3'}$ = 2,4 Hz; H an C(3')). MS.: 181 (M^+ , 100), 180 (38), 152 (8), 142 (24), 127 (7), 115 (43).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181,24) Ber. C 86,15 H 6,12 N 7,73% Gef. C 86,30 H 6,21 N 7,80%

1.1.2. Zu einer Lösung von 57,2 g (0,40 mol) 1-Naphthylamin in 400 ml Aceton wurden in Gegenwart von 56 g Kaliumcarbonat 48,8 g (0,41 mol) Propargylbromid innerhalb von 2 Std. unter Rühren bei 60° getropft. Nach 8 Std. wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Säulenchromatographie des Rückstandes lieferte neben 2,1 g (2,9%) **1** 18,1 g (20,3%) **2**, 2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-benzo[h]chinolin als Hauptprodukt, welches mehrmals aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert wurde, Smp. 47,1–47,4° (Lit. Sdp. 200–203°/12 Torr [7]). UV.: λ_{max} 227 (5,01), 283 (4,74); λ_{min} 262 (4,04). IR.: 3425 (N–H). NMR.: 7,80–7,05 (m; 6 arom. H), 5,23 (q, J_3, CH_3 = 1,4 Hz; H an C(3)), 4,24 (br. s; N–H), 2,07 (d, J_3, CH_3 = 1,4 Hz; CH_3 an C(4)), 1,34 (s; 2 CH_3 an C(2)). MS.: 223 (M^+ , 14), 208 (100), 193 (3), 165 (58), 104 (12).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ (223,32) Ber. C 86,05 H 7,67 N 6,27% Gef. C 85,89 H 7,71 N 6,46%

⁹) Die Verbindung ist in [26] ohne Angabe von physikalischen Eigenschaften erwähnt.

1.1.3. 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-benzo[*h*]chinolin. Zu einer Lösung von 7,15 g 1-Naphthylamin in 50 ml Aceton wurden 0,3 ml 60proz. Bromwasserstoffsäure gegeben und die Mischung 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen versetzte man mit viel Wasser und extrahierte mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde an der 30fachen Menge Kieselgel mit Benzol chromatographiert, wobei man 2,8 g DC.-einheitliches 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-benzo[*h*]chinolin als violettstichiges Öl erhielt. Nach 5maliger Umkristallisation gewann man die im Titel genannte Verbindung in 15proz. Ausbeute (1,7 g) vom Smp. 46,8–47,2°. Sie erwies sich mit der unter 1.1.2. beschriebenen Substanz als identisch.

1.2. *N-Propargyl-2-naphthylamin* (2). Herstellung analog 1.1.1., Ausbeute 17%, Smp. (Hexan) 39,4–39,9°. IR.: 3401 (N–H), 3311 (C≡C–H). NMR.: 7,70–6,40 (*m*; 7 arom. H), 3,74 (*d*, $J_{1',3'} = 2,4$ Hz; 2H an C(1')), 3,62 (br. *s*; N–H), 2,04 (*t*, $J_{1',3'} = 2,4$ Hz; H an C(3')). MS.: 181 (M^+ , 100), 180 (56), 152 (16), 142 (13), 128 (11), 127 (13), 115 (84).

$C_{13}H_{11}N$ (181,24) Ber. C 86,15 H 6,12 N 7,73% Gef. C 86,02 H 6,25 N 7,96%

1.3. *N-Methyl-N-propargyl-1-naphthylamin* (3). 3 g *N*-Propargyl-1-naphthylamin (1) (ca. 17 mmol) wurden mit 10,5 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat (75 mmol) und 9,45 g Dimethylsulfat (75 mmol) in 45 ml Benzol 1 Std. unter Stickstoffatmosphäre bei kräftigem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 5 ml Pyridin wurde weiter eine $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt, daraufhin filtriert und mit Wasser ausgeschüttelt. Die Benzolphase wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 100–105°/0,02 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute an DC.-reinem 3 1,85 g (57%). IR.: kein N–H, 3289 (C≡C–H). NMR.: 8,30–6,90 (*m*; 7 arom. H), 3,85 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,92 (*s*; N–CH₃), 2,13 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; H an C(3')). MS.: 195 (M^+ , 100), 194 (64), 180 (12), 156 (19), 154 (17), 129 (23), 128 (33), 127 (23), 115 (10).

$C_{14}H_{13}N$ (195,26) Ber. C 86,12 H 6,71 N 7,17% Gef. C 86,14 H 6,63 N 7,11%

1.4. *N-Methyl-N-propargyl-2-naphthylamin* (4). Herstellung analog 1.3. Ausbeute an kugelrohrdestilliertem Material (90–95°/0,01 Torr) 71%. IR.: kein N–H, 3309 (C≡C–H). NMR.: 7,85–7,00 (*m*; 7 arom. H), 4,04 (*d*, $J_{1',3'} = 2,4$ Hz; 2H an C(1')), 2,98 (*s*; N–CH₃), 2,13 (*t*, $J_{1',3'} = 2,4$ Hz; H an C(3')). MS.: 195 (M^+ , 100), 194 (69), 180 (12), 156 (21), 155 (10), 154 (9), 153 (9), 152 (13), 132 (42), 131 (49), 115 (24), 97,5 (5).

$C_{14}H_{13}N$ (195,26) Ber. C 86,12 H 6,71 N 7,17% Gef. C 85,85 H 6,66 N 7,05%

1.5. *N-But-2'-inyl-1-naphthylamin* (5). *N*-(3'-Chlor-but-2'-enyl)-1-naphthylamin wurde nach [8] in 40proz. Ausbeute erhalten; Destillation bei 125–130°/0,02 Torr; Smp. nach Umkristallisation aus Hexan bei –20° ca. 20°. (Lit. Sdp. 199–201°/11 Torr [8]). IR.: 3436 (N–H), 1672 (C=C). NMR.: 7,75–6,90 (*m*; 6 arom. H), 6,37 (*m*; 1 arom. H), 5,28 (*t* × *q*, $J_{1',2'} = 6$ Hz, $J_{2',4'} \approx 1$ Hz; H an C(2')), 4,07 (*s*; N–H), 3,73 (br. *d*, $J_{1',2'} = 6$ Hz; 2H an C(1')), 1,86 (*d*, $J_{2',4'} \approx 1$ Hz; CH₃ an C(3')). MS.: 233 (M^+ , 25), 231 (M^+ , 100), 196 (49), 195 (24), 194 (25), 156 (17), 154 (15), 143 (83), 142 (55), 128 (29), 115 (77).

$C_{14}H_{14}ClN$ (231,73) Ber. Cl 15,30% Gef. Cl 15,19%

Aus der obigen Verbindung erhielt man durch Kochen mit äthanolischer Kalilauge, wiederum nach [8], 5 vom Smp. 65–65,4° (Hexan), (Lit. Smp. 64,5–65,5° [8]) in 35proz. Ausbeute. IR.: 3425 (N–H). NMR.: 7,75–7,00 (*m*; 6 arom. H), 6,46 (*m*; 1 arom. H), 4,16 (*s*; N–H), 3,86 (*q*, $J_{1',4'} = 1,4$ Hz; 2H an C(1')), 1,73 (*t*, $J_{1',4'} = 1,4$ Hz; CH₃ an C(1')). MS.: 195 (M^+ , 100), 180 (14), 142 (38), 115 (60).

$C_{14}H_{13}N$ (195,26) Ber. C 86,12 H 6,71 N 7,17% Gef. C 86,34 H 6,71 N 7,20%

2. Thermische Umlagerung der *N*-Propargyl-naphthylamine 1–5. – 2.1. *Präparative Umlagerungen.* Lösungen der Propargyl-naphthylamine in der 10fachen Menge Mesitylen wurden im entgasten, unter Hochvakuum abgeschmolzenen Bombenrohr erhitzt. Nach Abdampfen des Mesitylens im Hochvakuum wurden die jeweiligen Produktgemische an Kieselgel mit Benzol/Methylenchlorid 97,5:2,5 als Elutionsmittel säulenchromatographisch aufgetrennt. Die Reihenfolge der Substanzen bei der Säulenchromatographie entsprach ihren *R_f*-Werten bei der DC. mit dem gleichen Laufmittel (in der 1-Naphthylamin-Reihe: Benzindol (sofern vorhanden) > Ausgangsamin > Tetrahydroverbindung > vollaromatische Verbindung > Spaltungsamin; in der 2-Naphthylamin-Reihe: Benzindol (sofern vorhanden) > Ausgangsamin > Tetrahydroverbindung

≥ Spaltungsamin > vollaromatische Verbindung). Eventuell noch vorhandenes Ausgangsamin und Spaltungsamin in den Reaktionsgemischen der präparativen Umlagerungen werden nicht aufgeführt.

2.1.1. *Umlagerung von N-Propargyl-1-naphthylamin (1)*. 6,5stdg. Erhitzung von 1,047 g **1** auf 260° gab zwei Produkte: 1) Nach Kugelrohrdestillation (115–120°/0,02 Torr) und Umkristallisation aus Ligroin 143 mg (13,5%) 1,2,3,4-Tetrahydro-benzo[*h*]chinolin (**6**) vom Smp. 45,3–45,8° (Lit. Smp. 46,5° [9]). Der Misch-Smp. mit unabhängig nach [9] synthetisiertem Material zeigte keine Depression. IR.: 3449 (N–H). NMR.: siehe Tabelle 1. Unabhängig synthetisiertes **6** besass dieselben spektralen Eigenschaften.

C₁₃H₁₃N (183,25) Ber. C 85,21 H 7,15 N 7,64% Gef. C 85,11 H 7,30 N 7,72%

2) Nach 2maliger Umkristallisation aus Ligroin 589 mg (56,9%) Benzo[*h*]chinolin (**7**), Smp. 51,0–51,1° (Lit. Smp. 52,0° [9]). Misch-Smp. mit authentischer Base 50,8–51,5°; die beiden Verbindungen zeigten identische UV-, IR-, NMR.-⁷⁾ und Massenspektren. MS.: 179 (*M*⁺, 100), 153 (6), 152 (8), 151 (10), 150 (6), 89,5 (8).

C₁₃H₉N (179,22) Ber. C 87,12 H 5,06 N 7,82% Gef. C 86,98 H 5,12 N 7,81%

2.1.2. *Umlagerung von N-Propargyl-2-naphthylamin (2)*. Die Erhitzung von 1,10 g **2** (260°/6,5 Std.) ergab:

1) 177 mg (15,9%) 1,2,3,4-Tetrahydro-benzo[*f*]chinolin (**8**) nach Destillation im Kugelrohr (110–115°/0,02 Torr) und Umkristallisation aus Ligroin. Smp. 92,5–93,0° (Lit. Smp. 93,5° [10]). IR.: 3425 (N–H). NMR.: siehe Tabelle 1. MS.: 183 (*M*⁺, 100), 182 (43), 168 (9), 167 (11).

C₁₃H₁₃N (183,25) Ber. C 85,21 H 7,15 N 7,64% Gef. C 85,25 H 7,01 N 7,66%

2) 454 mg (41,7%) Benzo[*f*]chinolin (**9**), Smp. (Ligroin) 91,5–92,0° (Lit. Smp. 92,5° [17]). Authentisches Benzo[*f*]chinolin und **9** zeigten die gleichen UV-, IR-, NMR.-⁷⁾ und Massenspektren⁸⁾; der Misch-Smp. zeigte keine Erniedrigung. MS.: 179 (*M*⁺, 100), 152 (7), 151 (8), 150 (5), 89,5 (6).

C₁₃H₉N (179,21) Ber. C 87,12 H 5,06 N 7,82% Gef. C 87,21 H 5,12 N 7,76%

2.1.3. *Umlagerung von N-But-2'-inyl-1-naphthylamin (5)*. 1,5 g **5** wurden 42 Std. bei 260° gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten: 1) 198 mg (13,0%) 1,2,3,4-Tetrahydro-4-methyl-benzo[*h*]chinolin (**10**) (Destillation im Kugelrohr bei 110–115°/0,02 Torr). Pikrat: Smp. 205,3–205,8° (Lit. Smp. 205–206° [11]). IR.: 3485 (N–H). NMR.: siehe Tabelle 1. MS.: 197 (*M*⁺, 69), 182 (100), 167 (20).

C₁₄H₁₅N (197,27) Ber. C 85,24 H 7,66 N 7,10% Gef. C 85,17 H 7,70 N 7,02%

2) 782 mg (52,6%) 4-Methyl-benzo[*h*]chinolin (**11**), Smp. 76,9–77,4° (Methylenchlorid/Pentan) (Lit. Smp. 76,5–77,5° [8]). IR.: kein N–H. NMR.: 9,27 (*m*; H an C(10)), 8,70 (*d*, *J*_{2,3} = 4,2 Hz; H an C(2)), 7,90–7,40 (*m*; 5 arom. H), 7,15 (br. *d*, *J*_{2,3} = 4,2 Hz; an C(3)), 2,61 (br. *s*; CH₃ an C(4)). Entkopplungsexperiment: durch Einstrahlung bei 7,15 ppm wurde die Kopplung des Protons an C(3) mit dem H an C(2) aufgehoben. MS.: 193 (*M*⁺, 17), 192 (100), 164 (14).

C₁₄H₁₁N (193,25) Ber. C 87,01 H 5,74 N 7,25% Gef. C 86,92 H 5,81 N 7,12%

2.1.4. *Umlagerung von N-Methyl-N-propargyl-1-naphthylamin (3)*. 1,2 g **3** wurden während 7 Std. auf 260° erhitzt. Man erhielt 608 mg (50,6%) 1,2-Dimethyl-1H-benz[*g*]indol (**14**); Smp. nach 4maliger Umkristallisation aus Äthanol 112,2–112,7°. IR.: kein N–H, kein C≡C–H. NMR.: 8,30–7,00 (*m*; 6 arom. H), 6,16 (*q*, *J*_{3,CH₃} ≈ 1 Hz; H an C(3)), 3,87 (*s*; N–CH₃), 2,29 (*d*, *J*_{3,CH₃} ≈ 1 Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 195 (*M*⁺, 100), 194 (63), 180 (10), 165 (5), 152 (11), 97,5 (9).

C₁₄H₁₃N (195,26) Ber. C 86,12 H 6,71 N 7,17% Gef. C 85,94 H 6,75 N 7,11%

2.1.5. *Umlagerung von N-Methyl-N-propargyl-2-naphthylamin (4)*. Aus der 4stdg. Erhitzung von 725 mg **4** auf 240° resultierten:

1) Nach Kugelrohrdestillation und Umkristallisation aus Hexan 203 mg (28%) 2,3-Dimethyl-3H-benz[*e*]indol (**13**) vom Smp. 111,3–112,2°. Misch-Smp. mit unabhängig synthetisiertem Mate-

⁷⁾ Eine komplette Analyse der NMR.-Spektren von **7** und **9** ist in [27] angegeben.

⁸⁾ Das Massenspektrum von **9** ist in [28] angegeben.

rial (vgl. 3.) 111,0–112,4°. UV.: λ_{\max} 231 (4,50), 258 (4,45), 265,5 (4,34), 315,5 (3,90), 322 (3,92), 335 (3,79), λ_{\min} 242 (4,31), 264,5 (4,33), 279 (3,23), 317 (3,89), 333 (3,78)⁹⁾. IR. (CHCl₃): kein N—H. NMR. (CDCl₃): 8,12 (*d* mit Feinstruktur, $J \approx 8$ Hz; H an C(9)?), 7,83 (*d* mit Feinstruktur, $J \approx 8$ Hz; 1 arom. H), 7,55–7,20 (*m*; 4 arom. H), 6,69 (*qi*, $J_{1, \text{CH}_3} \approx 0,8$ Hz, $J_{1,4} \approx 0,8$ Hz; H an C(1)), 3,50 (*s*; N—CH₃), 2,34 (*d*, $J_{1, \text{CH}_3} \approx 0,8$ Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 195 (*M*⁺, 100), 194 (50), 180 (5), 179 (4), 178 (4), 165 (6), 153 (4), 152 (11), 151 (5), 97,5 (11).

C₁₄H₁₃N (195,26) Ber. C 86,12 H 6,71 N 7,17% Gef. C 85,98 H 6,71 N 7,30%

2) 90 mg eines 3:2-Gemisches von 4-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-benzo[*f*]chinolin (**12**) (ca. 7,5%) und N-Methyl-2-naphthylamin, das nicht weiter aufgetrennt wurde. NMR. siehe Tabelle 1. MS. (es sind nur die vom **12** stammenden Pike aufgeführt): 197 (*M*⁺, 100), 196 (48), 182 (11), 181 (12), 180 (17), 167 (17), 152 (17). Unabhängig nach [12] synthetisiertes **12** besass die gleichen spektralen Eigenschaften (NMR.- und Massenspektrum) und zeigte das gleiche DC.- und GC.-Verhalten.

3) 42,3 mg (6%) des unter 2.1.2. bereits erwähnten Benzo[*f*]chinolins (**9**). (Identifikation durch Vergleich mit authentischem **9**).

2.2. *Analytische Umlagerungen*. Die Erhitzung der N-Propargyl-naphthylamine wurde in der 10fachen Menge Mesitylen im evakuierten, unter Hochvakuum abgeschmolzenen Bombenröhrchen in Gegenwart von Triphenylamin als internem Standard für die Gas-Chromatographie ausgeführt. Die Aufnahme einer Eichkurve mit den Substanzen **6**, **7** und Triphenylamin hat gezeigt, dass die gas-chromatographischen Anzeigefaktoren praktisch 1,0 betragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. *Analytische Umlagerungen von N-Propargyl-naphthylaminen in Mesitylen in Gegenwart von Triphenylamin^{a)}*

Ausgangs- verbindung	Reaktions- bedingungen (°C/Std.)	Benz- indol (%)	Py-tetrahydro- benzochinolin (%)	Benzo- chinolin (%)	Spaltungs- amin (%)	Ausgangs- amin (%)	nicht identi- fizierte Pro- dukte (%)
1	260/6,5	—	6 24,5	7 65,4	3,4	—	—
1^{b)}	260/5,5	—	—	7 46,0	5,3	11,3	—
2	260/6,5	—	8 28,1	9 49,8	4,0	—	—
3	260/10	14 53,4	—	—	9,7	5,7	4,7
4	240/4	13 36,2	12 8,4	9 9,8	7,5	0,6	—
5	260/42	—	10 23,3	11 61,4	3,2	4,1	—

a) Interner Standard für die gas-chromatographische Auswertung.

b) In Nitrobenzol als Lösungsmittel.

3. Synthese von 2, 3-Dimethyl-3H-benz[*e*]indol (13**).** — 3.1. N-(2'-Chlorallyl)-2-naphthylamin wurde nach [16] in 36proz. Ausbeute hergestellt. Smp. (Hexan) 48,5–49,1¹⁰⁾. IR. (CHCl₃): 3448 (N—H), 1635 (C=C). NMR. (CDCl₃): 7,80–6,70 (*m*; 7 arom. H), 5,34 (*m*; 2H an C(3')), 4,03 (*br. s*; N—H), 3,91 (*t*, $J_{1,3'} \approx 1,5$ Hz; 2H an C(1')).

C₁₃H₁₂ClN Ber. C 71,72 H 5,56 Cl 16,29 N 6,43%
(217,70) Gef. „ 71,46 „ 5,59 „ 16,14 „ 6,37%

⁹⁾ Das Spektrum ist sehr ähnlich demjenigen von 8,9,10,11-Tetrahydro-7H-benzo[*e*]carbazol [29].

¹⁰⁾ In [16] sind für N-(2'-Chlorallyl)-2-naphthylamin weder physikalische noch spektroskopische Daten angegeben.

3.2. *N*-(2'-Chlorallyl)-*N*-methyl-2-naphthylamin wurde aus der obigen Verbindung analog 1.3. nach Destillation bei 105–110°/0,01 Torr in 68proz. Ausbeute erhalten. IR.: kein N–H, 1632 (C=C). NMR.: 7,70–6,75 (*m*; 7 arom. H), 5,23 (*m*; 2H an C(3')), 4,04 (*t*, $J_{1,3} \approx 1,5$ Hz; 2H an C(1')), 3,04 (*s*; N–CH₃), MS.: 233 (*M*⁺, 10), 231 (*M*⁺, 29), 196 (100), 181 (24), 170 (40), 155 (19), 128 (34), 127 (51), 115 (27).

C ₁₄ H ₁₄ ClN	Ber. C 72,57	H 6,09	Cl 15,30	N 6,04%
(231,73)	Gef. „ 72,69	„ 6,18	„ 15,57	„ 6,20%

3.3. Die Cyclisierung zu **13** wurde nach Angaben der Literatur für analoge Systeme [15] ausgeführt: 425 mg der unter 3.2. beschriebenen Verbindung wurden mit 5 g Polyphosphorsäure verrührt und im Ölbad auf 175° erhitzt, wobei unter Aufschäumen Chlorwasserstoff entwich. Nach Ende der HCl-Entwicklung (30 Min.) wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, mit Benzol extrahiert, die Benzolphase getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 105–110°/0,01 Torr destilliert und das fest gewordene Destillat zuerst aus Äther und nachher aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt 303 mg (84%) 2,3-Dimethyl-3-H-benz[e]indol (**13**) vom Smp. 111,0–112,2°, welches gleiche UV-, IR-, NMR.- und Massenspektren sowie gleiches DC.- und GC.-Verhalten zeigte wie das aus der Umlagerung von **4** stammende **13**.

C ₁₄ H ₁₃ N (195,26)	Ber. C 86,12	H 6,71	N 7,17%	Gef. C 85,96	H 6,67	N 7,33%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. L. Carnahan & C. D. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 52, 4586 (1930).
- [2] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 75 (1973).
- [3] M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 105 (1973).
- [4] S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis, Chemistry & Industry 1967; 438; Tetrahedron 14, 208 (1961); vgl. auch S. Marcinkiewicz, Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Chim. 19, 603, 609 (1971), cf. Chem. Informationsdienst 1972, 5–160, 5–161.
- [5] J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 51, 1510 (1968) und dort zitierte Literatur.
- [6] V. Wolf & D. Ramin, Liebigs Ann. Chem. 633, 30 (1960); V. Wolf & K. Strauss, *ibid.* 713, 65 (1968).
- [7] E. Knövenagel, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 2309 (1922), vgl. dazu G. Reddelin & A. Thurm, Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1511 (1932).
- [8] A. T. Babayan & N. P. Gambaryan, Doklady Akad. Nauk. Armyan. S.S.R. 18, 33 (1954), cf. Chem. Abstr. 49, 8966 b (1955).
- [9] E. Bamberger & L. Stettenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2472 (1891).
- [10] E. Bamberger & R. Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2641 (1891).
- [11] Ch. S. Gibson, K. V. Hariharan, K. N. Menon & J. L. Simonsen, J. chem. Soc. 1926, 2247.
- [12] J. A. Barltrop & D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. 1951, 108.
- [13] a) J. A. Elvidge & R. G. Foster, J. chem. Soc. 1964, 981; b) M. Martin-Smith, S. T. Reid & S. Sternhell, Tetrahedron Letters 1965, 2393.
- [14] R. V. Jardine & R. K. Brown, Can. J. Chemistry 41, 2067 (1963); M. G. Reinecke, H. W. Johnson, Jr. & J. F. Sebastian, J. Amer. chem. Soc. 91, 3817 (1969).
- [15] J. A. Degutis & V. P. Barkauskas, Chim. Geterocikličeskich Soedinenij 1969, 1003, cf. Chem. Informationsdienst 1970, 19–288; vgl. auch C. Georg, E. W. Gill & J. A. Hudson, J. chem. Soc. (C) 1970, 74.
- [16] E. B. Towne & H. M. Hill, Chem. Abstr. 47, P 5452c (1953).
- [17] L. A. Cohen, J. W. Daly, H. Kny & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 82, 2184 (1960).
- [18] J. Zsindely, Dissertation Universität Zürich, 1971; H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXII Ird International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA, 1971, Vol. 1, S. 251.
- [19] K. Sutter-Kostič & P. Karrer, Helv. 39, 677 (1956); H. O. Jones & P. E. Evans, J. chem. Soc. 1911, 334.
- [20] C. I. Brodrick & W. F. Short, J. chem. Soc. 1949, 2587.
- [21] H.-J. Hansen & H. Schmid, Chemistry in Britain 5, 111 (1969).
- [22] R. Gaertner, J. Amer. chem. Soc. 73, 4400 (1951).
- [23] N. R. Easton & D. R. Cassidy, J. org. Chemistry 27, 4713 (1962).

- [24] E. Schlittler & J. Hohl, *Helv.* 35, 29 (1952).
 [25] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [26] R. M. Sacher, R. L. Metcalf & T. R. Fukuto, *J. Agr. Food. Chem.* 16, 779 (1968), cf. *Index Chemicus* 31, 104576 (1968).
 [27] E. Vander Doncht, R. H. Martin & F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* 20, 1495 (1964).
 [28] W. W. Paudler & T. J. Kress, *J. org. Chemistry* 32, 2616 (1967).
 [29] C. W. Muth & E. S. Hanrahan, *J. org. Chemistry* 23, 395 (1958).

41. Organic Phosphorus Compounds 56¹⁾

The Addition of Hypophosphite Esters to Activated Olefins, a New Method for Preparing 2-Substituted Ethyl Phosphinates [1]

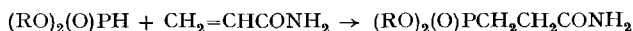
by Ludwig Maier

Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

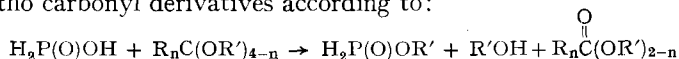
(11. XII. 72)

Summary. The addition of methylhypophosphite, $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, to acrylic acid derivatives, $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CONH}_2, \text{CN}, \text{CO}_2\text{R}$), is described and the physical properties of three new 2-substituted ethylphosphinates are reported.

It is known for some time that phosphine, primary phosphines and secondary phosphines [2], primary phosphine oxides [3], secondary phosphine oxides [4] [5], secondary phosphine sulfides [6], and secondary phosphites [7], add to olefins and activated olefins in the presence of basic or radical forming catalysts. Of particular interest is the addition of secondary phosphites to acryl amide [8] because the products produced have achieved technical importance as flame retardants for textiles:

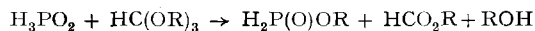


Surprisingly the corresponding additions of hypophosphite esters to olefins and activated olefins have not been reported, although some addition reactions of hypophosphorous acid to olefins are known²⁾. This may be due in part to the fact that hypophosphite esters are relatively unstable at room temperature and are obtainable by a simple procedure only since 1964 [10]. This involves reaction of hypophosphorous acid with ortho carbonyl derivatives according to:



The also reported formation of hypophosphites from the interaction of hypophosphorous acid with alcohols in the presence of AlCl_3 in benzene [11] could not be verified by us. No reaction was observed and only trace amounts of $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ were detected by NMR.-spectroscopy.

Since it has been observed that hypophosphites add to carbonyl compounds [10] [12] and interact with alkylidene diamines and α -amino ethers [13] it is best to prepare hypophosphites by the reaction of H_3PO_2 with orthoformates:



¹⁾ Part 55, sec [1].

²⁾ Sec [7], p. 228 and [9].